ÜBER DAS

GEWICHT & DIE URSACHE

DER

WASSERHAUT

BEI GLAS UND ANDERN KOERPERN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

TEIZO JHMORI

AUS JAPAN.

FREIBURG i. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0078

Ueber das Gewicht und die Ursache der Wasserhaut bei Glas und andern Körpern; mit einem Anhang über die Aufnahme des Quecksilberdampfs durch Platinmohr.

§ 1. Es ist bekannt, dass Glas der gebräuchlichen Sorten in feuchter Luft bei Temperaturen, die weit oberhalb des Thaupunktes liegen, Wasserdampf an seiner Oberfläche niederschlägt und dass die so gebildete Wasserhaut mit der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft sich ändert. Diese Veränderlichkeit wird am leichtesten an der durch sie bedingten Veränderlichkeit der electrischen Leitung der Glasoberfläche erkannt; Glas, welches in feuchter Luft das Electroscop bei der Berührung augenblicklich entlädt, erweist sich in trockener Luft als ein guter Isolator.

Es ist aber in einem Raume von der Wassertension Null das condensirte Wasser, wenn es auch durch das Electroscop nicht angezeigt wird, noch nicht völlig abgedunstet; vielmehr wird ein Theil desselben erst durch Anwendung hoher Temperaturen ausgetrieben. Genauere Messungen über diesen Theil, welcher in älteren Versuchen von Kundt und Warburg[1]) eine wesentliche Rolle spielte, verdankt man den Untersuchungen Bunsen's[2]). Man kann diesen Theil der Wasserhaut den permanenten nennen im Gegensatz zu dem temporären, welcher in einem Raum von der Wassentension Null verschwindet. Auf diesen temporären Theil bezieht sich die vorstehende Untersuchung; ich habe es möglich gefunden, die Dicke desselben durch directe Wägung zu messen.

Wenn nun diese oberhalb des Thaupunktes gebildete Wasserhaut von messbarer Dicke reines Wasser wäre, so lässt

[1]) Kundt und Warburg, Pogg. Ann. 156. p. 201.

[2]) Bunsen Wied Ann. 24, p. 327.

sich leicht zeigen, dass ihre Bildung die Annahme von anziehenden Kräften mit messbarem Wirkungsbereich nothwendig machte, welche Glas auf Wasser ausübt.

In der That betrachte man eine Glasoberfläche, welche bei einer Temperatur ϑ_1 höher als der Thaupunkt ϑ in einer Wasserdampfatmosphäre von der ϑ entsprechenden Tension p im Gleichgewicht sich befindet und dabei von einer einige Milliontel Centimeter dicken Schicht reinen Wassers bedeckt ist. Wäre die Wasserhaut unendlich dick, so wäre an ihrer Oberfläche der ϑ_1 entsprechende Druck p_1 vorhanden, während dort thatsächlich der kleinere Druck p besteht. Es könnte dies 1., daher rühren, dass bei einer freien, sehr dünnen Wasserschicht der Dampfdruck mit abnehmender Dicke der Schicht abnimmt, 2., daher, dass die Glassubstanz eine Attraction auf das Wasser ausübt, deren mittelbare oder unmittelbare Wirkung sich bis an die Oberfläche der Haut erstreckt. Die erste Annahme lässt sich widerlegen. W. Thomson[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Oberflächenspannung einer sehr dünnen Haut mit abnehmender Dicke abnehmen muss und daraus lässt sich, wie a. a. Orte gezeigt werden wird, durch das Carnot'sche Prinzip ableiten, dass der Dampfdruck an einer solchen Haut mit abnehmender Dicke zunehmen muss. Es bleibt folglich nur die zweite Annahme übrig, und die Versuche würden mit der Dicke der gebildeten Haut jedesmal eine untere Grenze für die Entfernung liefern, bis auf welche die mittelbare oder unmittelbare Wirkung des Glases sich erstreckt.

Als ich die Untersuchung begann, hoffte ich wirklich, eine solche Grenze aus den Versuchen ableiten zu können. Es hat sich aber im Verlauf der Arbeit ergeben, dass die Annahme, auf welcher die vorstehenden Betrachtungen fussen, die Wasserhaut sei reines Wasser, nicht zulässig ist und, dass die Bildung einer Haut von messbarer Dicke oberhalb des Thaupunktes sich erklärt unabhängig von einem messbaren Wirkungsbereich der Molekularkräfte.

---

[1]) W. Thomson in Thomson & Tait W. A. I. Part. II New edition Appendix F p. 499.

§ 2. Die Wage[1]) welche zu dieser Untersuchung construirt wurde, ist Fig. 1 in $^3/_4$ natürlicher Grösse abgebildet; es ist eine gewöhnliche Wage ohne Arretirung mit Spiegelablesung. Der Wagebalken ist ein 8 cm langes, etwas über ein Millimeter dickes, an den Enden zugeschmolzenes Glasröhrchen; die Schneiden sind Stückchen eines hohlgeschliffenen Rasirmessers und mit Siegellack aufgekittet. Die Schärfe der Mittelschneide *m* liegt an zwei Stellen auf einem Messinglager, das auf einer vertikalen Messingsäule *M* befestigt ist. Letztere ist auf ein mit drei Stellschrauben versehenes Tischchen *T* aufgelöthet. An die beiden Enden der Mittelschneide ist das gebogene Glasröhrchen *g* gekittet, welches den Ablesespiegel *s* (ausgesuchtes, versilbertes Mikroskopdeckgläschen) trägt. Das Gewicht des Balkens und der mit ihm fest verbundenen Theile beträgt 0,21 gr. Der Wagebalken ist so gebogen, dass die Mittelschneide *m* und die beiden Endschneiden *e* möglichst genau in einer Ebene liegen.

Auf den Endschneiden ruhen die dachförmigen Lager *l* aus Messing; dieselben sind mit Schlingen *t* aus dünnem Platindraht versehen, an welchen die Belastungen aufgehängt werden. Das Gewicht eines Lagers mit Platinschlinge beträgt 0,024 gr.

Die Wage stand auf einem schweren Luftpumpenteller, welcher selbst auf einem in die Mauer eingelassenen Consol ruhte.

Die Ablesungen am Spiegel geschahen mit Fernrohr und vertikaler Skale, wobei der Abstand zwischen Spiegel und Skale 272 cm betrug.

---

[1]) Die Construction dieser Wage ist, seitdem dieselbe in der physikalischen Section der vorjährigen Naturforscherversammlung in Strassburg vorgezeigt wurde, wesentlich verbessert worden, indem die früher benützte Spitzenaufhängung für die Belastungen durch Aufhängung mittelst Schneide und Lager, wie bei der gewöhnlichen Wage, ersetzt wurde. Sämmtliche hier mitgetheilte Versuche sind mit der neu construirten Wage ausgeführt. Die alten Resultate sind durch die neue Wage bestätigt worden, nur eine mündlich gemachte, das Zeitgesetz der Verdampfung betreffende Bemerkung bedarf der Berichtigung, indem die alte Wage noch Spuren von Trägheit zeigte. S. § 11 des gegenwärtigen Aufsatzes.

Die Lage des Balkenschwerpunkts der Wage war durch Aufkitten kleiner Platinstückchen bei p gewöhnlich so regulirt, dass die Empfindlichkeit 30 Skalentheile für das Decimilligramm bei einer Belastung von 0,6 gr. auf jeder Seite betrug; dabei zeigte sich noch vollkommen Constanz der Einstellung: wurde ein und dasselbe 5 Decimilligramm[1]) schwere Uebergewicht abwechselnd zugefügt und abgenommen, so erschien jedesmal bezüglich der Theilstrich 650 und 500 am Fadenkreuz des Fernrohrs. Eine erhebliche Steigerung der Empfindlichkeit war ohne Einbusse in der Sicherheit der Einstellung nicht herstellbar.

Die Empfindlichkeit nahm mit wachsender Belastung ab; sie betrug für eine Belastung von

0,6 g.	30	Skalentheile
0,8 g.	26	„
1,0 g.	23,1	„

für das Decimilligramm.

Die grössten bei den Versuchen beobachteten Ablenkungen überstiegen nicht 50 Skalentheile; in diesen Grenzen waren die Ablenkungen in Skalentheilen den zugefügten Uebergewichten proportional, wie folgender Versuch zeigt. Ein Stück Platindraht, 5 Decimilligramm schwer, wurde in zwei Stücke A und B zerschnitten und die Ablenkungen in Skalentheilen beobachtet, wenn A, B und $A + B$ der einen Seite der Wage hinzugefügt wurde. Die Ablenkungen betrugen:

für A	72,3	Skalentheile
„ B	77,5	„
„ $A + B$	150	„

Es ist also die Ablenkung, welche $A + B$ hervorbringt (150) hinreichend genau gleich der Summe der Ablenkungen (149,8), welche A und B einzeln hervorbringen.

§ 3. Sämmtliche Versuche über die Wasseraufnahme wurden im luftleeren Raume angestellt. Ueber die Wage (Fig. 2) ward eine Luftpumpenglocke G gestülpt; zur Durch-

[1]) 1 cm dünnen Platindrahts von einem langen gewogenen Stück abgeschnitten.

sicht für den Spiegel diente die Oeffnung bei q, welche durch eine 8 mm dicke Glasplatte verschlossen ist. In das obere tubulirte Ende A dieser Glocke war das Stück $ABCD$ eingeschliffen. Bei B konnte durch den Hahn Ho die Verbindung mit der Quecksilberpumpe hergestellt werden; das Manometer M (Lichtweite 14 mm) gab den Druck im Versuchsraume an. An C war mittelst Schliffs ein mit Phosphorsäure-Anhydrid gefüllter Kolben, an D ebenso ein Rohr angesetzt, in dessen unterm Theil im Allgemeinen etwas Wasser eingefüllt war. Dieser Theil befand sich in einem durch einen Kork verschlossenen, mit rohem Aether gefüllten Gefäss F, der Aether konnte durch Hindurchsaugen eines constanten regulirbaren Luftstromes auf jeder Temperatur zwischen $+ 5^0$ und Zimmertemperatur gehalten werden. Die Temperatur des Aethers, sowie die des Versuchsraumes an der Wage wurde durch in Zehntelgrade getheilte Thermometer abgelesen, welche sorgfältig mit dem Normalthermometer verglichen waren. Die Communikation mit C und D konnte durch die Hähne H_1 und H_2 hergestellt und unterbrochen werden; die Lichtweite der Hahnkanäle betrug 5 mm.

§ 4. Die zu untersuchende Substanz musste durch ein Gegengewicht äquilibrirt werden. Von dessen Absorption machte man sich gänzlich unabhängig, indem zu beiden Seiten der Wage gleiche, zugeschmolzene Glasröhrchen aufgehängt und in eines derselben das Gegengewicht (Platindraht) eingeschlossen wurde, während das andere leer blieb. Die Glasröhrchen waren 21 mm lang und 0,19 gr. schwer und mit siedendem Wasser behandelt worden (s. § 5). Dabei hatte man zuerst die beiden Glasröhrchen leer und unten offen zu beiden Seiten der Wage aufgehängt und constatirt, dass in diesem Fall die Einstellung der Wage unabhängig war von der Wassertension im Versuchsraum. Es folgt daraus, dass der Wasserniederschlag an den Glasröhrchen, sowie an allen übrigen Theilen der Wage entweder unmerklich oder doch auf beiden Seiten merklich gleich ist und daher von demselben gänzlich abgesehen werden kann. Um die Wage in diesem Zustande zu erhalten, war es nöthig, sie nach längerem Gebrauch sorgfältig zu putzen.

Das zu untersuchende Glas wurde angewandt in Form dünnwandiger, ungefähr 0,4 gr. schwerer Ballons von etwas über 2 cm Durchmesser. Die Ballons waren unten mit einer kreisförmigen, etwa 5 mm weiten Oeffnung versehen, so dass der Wasserdampf auch zu der inneren Oberfläche Zutritt hatte, oben war ein Häkchen aus Glas zum Aufhängen angeschmolzen.

Auf der einen Seite der Wage (Fig. 1) wurde das den Platindraht enthaltende, auf der andern Seite das leere Glasröhrchen und der zu untersuchende Ballon aufgehängt; das Gewicht des letzteren war immer nahe gleich dem Gewicht des eingeschmolzenen Platindrahts; die feinere Regulirung der Einstellung der Wage geschah durch Stückchen dünnen Platindrahts, dessen Absorption unmerklich ist (s. § 14).

Es wurde nun die Glocke G und die dazu gehörigen Theile $ABCD$ (Fig. 2) aufgesetzt und evacuirt; dabei waren H_0 und H_1 immer geöffnet, H_2 nur wenn nöthig, um die Phosphorsäure zu schonen. Indem der Auftrieb der Luft dabei von dem Glasballon fortgenommen wurde, änderte sich die Einstellung der Wage. Nach dem Evacuiren wurden H_0 und H_2 geschlossen, H_1 offen gelassen und gewartet, bis die Wage eine unveränderliche Einstellung angenommen hatte.

Dann wurde durch den Aether des Gefässes F mittelst der Wasserluftpumpe ein Luftstrom hindurchgeführt und dieser mittelst eines Quetschhahns so regulirt, dass der Aether eine constante Temperatur zeigte. Man schloss H_1, öffnete H_2; in einigen Sekunden stellte sich jetzt die der Aethertemperatur entsprechende Wassertension über dem Wasser im Versuchsraum her. Der Stand der Wage änderte sich und man las denselben erst von Minute zu Minute, dann von 5 zu 5 Minuten ab. War die Beobachtung über die Wasseraufnahme vollendet, so schloss man H_2 und öffnete H_1; in einigen Sekunden sank die Wassertension auf Null herab, in einer Zeit kleiner als eine Minute war der Wasserbeschlag verschwunden und hatte die Wage genau ihre frühere Einstellung wieder angenommen.

Da nach dem Vorhergehenden nur der Wasserbeschlag am Ballon auf die Wage einwirkt, so ist die Anzahl m von Skalentheilen, um welche die Einstellung der Wage bei einem bestimmten Wasserdampfdruck p von der Einstellung beim Druck o abweicht, ein Maass für das am Ballon niedergeschlagene Wasser. An der Zahl m ist dabei eine Correction wegen des Auftriebes durch den Wasserdampf anzubringen, welche im Maximum bis zu $^1/_2$ Skalentheil anstieg und deren Werth ist:

$$(1) \qquad \Delta m = + \varepsilon \,.\, 10^4 \,.\, G \frac{1}{s} \cdot \frac{\Delta \delta}{760} \cdot \frac{p}{1 + \alpha \vartheta_1},$$

wo ε die Empfindlichkeit der Wage in Skalentheilen für das Decimilligramm, G das Gewicht des Ballons, s das spezifische Gewicht des Glases, $\Delta = 0{,}001293$ die Dichtigkeit der Luft in Bezug auf Gramm und Cubikcentimeter, $\delta = 0{,}622$ die Dichtigkeit des Wasserdampfs bezüglich der Luft bedeutet. p ist der Wasserdampfdruck im Versuchsraum in Millimetern Quecksilber, ϑ_1 die Temperatur dieses Raumes, α wurde dem Ausdehnungscoeffizienten der Gase gleichgesetzt.

§ 5. Wie zu erwarten war, nahm der Wasserbeschlag erheblich zu, wenn die Temperatur des Wasserreservoirs in F der Temperatur des Versuchsraumes und damit die Temperatur des Glases dem Thaupunkt näher gebracht wurde.

Bevor ich aber das Beobachtungsmaterial in dieser Beziehung ausführlich mittheile, wollen wir zuvor eine Erscheinung in Betracht ziehen, welche an sämmtlichen untersuchten Gläsern gefunden wurde. Es zeigte sich nämlich, dass die Wasseraufnahme verhältnissmässig beträchtlich, wenn die Gläser frisch geblasen zur Untersuchung kamen, sehr klein oder unmerklich wurde, wenn dieselben vorher etwa 5 Minuten lang mit siedendem Wasser behandelt worden waren. Das Trocknen nach dem Auskochen geschah unter der Glocke der Luftpumpe in Gegenwart von Schwefelsäure.

So wurde für einen Ballon aus Thüringerglas die unter sonst gleichen Umständen beobachtete Absorption durch Einwirkung des Wassers von 48 auf 4 herabgesetzt. An einem andern Ballon aus Thüringerglas, welcher ursprünglich etwa

halb so stark wie der vorige absorbirte, wurde nach der Behandlung mit Wasser gar keine Absorption beobachtet.

Bei einem Ballon aus Kaliglas sank durch die gleiche Behandlung die Absorption von 23 auf 2; bei einem andern konnte nach der Einwirkung des siedenden Wassers gar kein Niederschlag beobachtet werden, selbst wenn die Temperatur im Versuchsraum nur 0,2° über dem Thaupunkt lag.

Bei Bleiglas, welches auch in frischem Zustande verhältnissmässig schwach absorbirte, wurde nach der Einwirkung des siedenden Wassers gar keine Absorption beobachtet.

Entsprechend diesem Verhalten entluden die frischen Gläser in feuchter Luft das Electroscop fast momentan, während sie nach der Behandlung mit siedendem Wasser die Electricität gut isolirten.

Die besprochene Einwirkung des Wassers wurde zuerst von Hrn. Seidel im hiesigen Institut durch electrische Versuche constatirt. Kaltes Wasser wirkt in demselben Sinn, aber schwächer, als heisses ein.

Man könnte geneigt sein, die Wirkung des Wassers bei diesen Versuchen darauf zurückzuführen, dass durch dasselbe Verunreinigungen von der Glasoberfläche fortgeschafft würden. Diese Auffassung wird durch folgenden Versuch widerlegt. Ein Stück Thüringer Glasrohr wurde mit Wasser gereinigt und sodann in einem reinen Mörser pulverisirt. 5 Centigramm dieses Pulvers wurden mittels eines Platinblechs an der Wage aufgehängt und auf ihre Wasseraufnahme bei verschiedenen Dampfdrucken untersucht. Ein Theil des Glaspulvers wurde mit siedendem Wasser behandelt, abgespült, bis der Abguss keine alkalische Reaction mehr zeigte (§ 6), getrocknet und 0,5 gr. wie vorhin untersucht. Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Versuche. ϑ_1 bedeutet die Temperatur des Versuchsraumes, p_1 die ϑ_1 entsprechende Maximaltension des Wasserdampfs, ϑ und p haben dieselbe Bedeutung für das Wasserreservoir, m ist das Gewicht der Wasserhaut in Skalentheilen. Die Empfindlichkeit der Wage betrug dabei 25 Skalentheile für 0,0001 gr.

Tabelle 1.

Glaspulver, erste Probe.
Frisch gepulvert.

ϑ_1	ϑ	p_1	p	$p_1 - p$	m
18,18	17,11	15,51	14,50	1,01	36,3
18,62	16,54	15,94	13,99	1,95	17,3
18,58	9,81	15,90	9,03	6,87	4,0
		Mit siedendem Wasser behandelt.			
18,08	16,91	15,41	14,31	1,10	9
17,61	16,44	14,96	13,89	1,07	9
17,25	15,14	14,63	12,79	1,84	5
16,18	14,06	13,66	11,93	1,23	5
17,78	9,91	15,12	9,09	6,03	1,5
18,18	9,91	15,50	9,09	6,41	1,5
		Glaspulver, zweite Probe.			
		Frisch gepulvert.			
17,18	16,11	14,56	13,61	0,95	40
16,23	14,06	13,71	11,93	1,78	18,8
17,18	9,71	14,56	8,97	5,59	5
		Mit siedendem Wasser behandelt.			
15,88	14,81	13,40	12,52	0,88	10
16,13	14,06	13,62	11,93	1,69	7
16,28	9,76	13,75	8,99	4,76	2

Man sieht, dass der Wasserbeschlag bei Glaspulver mit frischer reiner Oberfläche 2—4 mal so stark gefunden wurde als bei mit siedendem Wasser behandeltem. Aus diesem Versuch geht hervor, dass die Substanz, welche durch die Einwirkung des Wassers dem Glase mehr oder weniger entzogen wird und deren Abnahme eine Abnahme des Wasserbeschlages mit sich bringt, im Glase selbst enthalten war.

§ 6. Um zu ermitteln, welche diese Substanz ist, muss man die chemische Einwirkung des Wassers auf das Glas in Betracht ziehen, die seit Scheele und Lavoisier vielfach untersucht ist. Emmerling[1]) liess Wasser 24—30 Stunden lang in Glasballons sieden und mass von Stunde zu Stunde die Gewichtsabnahme der Ballons. Er fand so, dass Glas, zum ersten Mal mit Wasser behandelt, in der ersten Stunde erheblich mehr an Gewicht verliert, als in einer der folgenden,

1) Emmerling, Lieb. Ann. 74. p. 257. 1869.

in welchen der Gewichtsverlust der Zeit der Einwirkung proportional ist und das Wasser die Bestandtheile des Glases ungefähr in dem Verhältniss aufnimmt, in welchem sie im Glase enthalten sind.[1]) Ueber die Art der ersten Einwirkung, welche für die gegenwärtige Untersuchung in Betracht kommt, geben Emmerling's Versuche keinen Aufschluss.

Dass die erste Einwirkung des Glases von der spätern nicht nur nach der Stärke, sondern auch nach der Art zu unterscheiden ist, geht aus folgenden Thatsachen hervor. Schon Faraday[2]) und Pelouze[3]) haben gezeigt, dass Glaspulver dem Wasser eine starke alkalische Reaction ertheilt. Uebergiesst man nun frisches Glaspulver mit kaltem destillirten Wasser, entfernt den ersten Abguss, welcher, mit Lackmus oder Phenolphtalëin geprüft, stark alkalisch reagirt und wäscht einige Male aus, so zeigt dann der Abguss die alkalische Reaction nicht mehr. Behandelt man jetzt einige Minuten mit siedendem Wasser, so tritt die alkalische Reaction bei dem ersten Abguss wieder hervor, bei den folgenden nicht mehr oder doch in bedeutend schwächerem Maasse.

In welchem Verhältniss nun die Bestandtheile des Glases bei der ersten Behandlung mit Wasser von diesem aufgenommen werden, kann nur durch einen analytisch chemischen Versuch entschieden werden, den Herr Dr. Mylius so freundlich war, anzustellen. 484,8 g Pulver Thüringer Glases wurden auf 100° gebracht und mit 400 cc siedenden Wassers 5′ lang — entsprechend der Behandlung des § 5 — digerirt. Darauf wurde die Flüssigkeit abfiltrirt, — was gegen 10′ in Anspruch nahm — 250 cc des Filtrats eingedampft und die Zusammensetzung des Rückstandes bestimmt. Derselbe enthielt:

SiO_2	0,1110 g,	oder procentisch	45,59
Na_2O	0,1280 „	„ „	52,56
CaO	0,0045 „	„ „	1,85
	0,2435		100

1) Emmerling, l. c. p. 274. 1869.
2) Faraday, Phil. Trans., f. 1830 part. I p. 48 § 110 (1830).
3) Pelouze, compt. rend. 43 p. 122. 1856.

Durch die Einwirkung des Wassers sind im Ganzen 0,3896 g Substanz dem Glase entzogen worden.

Ein zweiter Versuch ergab nahe dasselbe Resultat.

Thüringer Glas enthält nun in 100 Gewichtstheilen 70—80% SiO_2. Es geht hieraus hervor, dass durch eine 5′ dauernde Einwirkung siedenden Wassers eine Glasoberfläche ärmer an Alkali gemacht wird; [1]) durch dieselbe Einwirkung geht nach § 5 dem Glase die Eigenschaft, oberhalb des Thaupunktes eine durch die Wage messbare Wasserhaut an seiner Oberfläche zu bilden, ganz oder zum grössten Theil verloren.

§ 7. Man kann nun weiter zeigen, dass der Alkaligehalt des Glases geradezu die Ursache der messbaren Wasserhaut ist, welche sich beim Glase oberhalb des Thaupunktes bildet. Schon Faraday [2]) sagt: „der halb verbundene und hygrometrische Zustand des Alkalis scheint die Ursache der Wasserhaut (film of moisture) zu sein, von welcher man weiss, dass sie gewöhnlichem Glase anhängt, wenn dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur der Atmosphäre ausgesetzt wird.“ Die Richtigkeit dieser Ansicht Faraday's dürfte aus folgenden Thatsachen hervorgehen:

1. Faraday'ches schweres Glas, welches kein Alkali enthält, zeigt nach Faraday die Wasserhaut nicht, was er daraus schloss, dass es in feuchter Luft so gut wie Schellack und Siegellack isolirt; während unter diesen Umständen alkalihaltige Gläser, (Flint-, Spiegel- und Crownglas) das Electroscop augenblicklich entladen. [3])

2. Auf gewöhnlichem Thüringer Glase, das electrolytisch [4]) mit einem Ueberzug von Kieselsäure versehen ist,

---

1) Bei längerer, nicht angegebener Kochzeit fand Pelouze (l. c. p. 120) für Glaspulver, das auf 77,3 SiO_2 16,3 Na_2O und 6,4 CaO enthielt, in dem Kochwasser auf 59,4 SiO_2 29,7 Na_2O und 10,9 CaO. also auch hier ist das Glas durch die Behandlung mit Wasser alkaliärmer geworden. Nach den directen von Emmerling angegebenen Resultaten der Analyse wurde ebenfalls das Na_2O in grösserer Menge, als die SiO_2 gelöst; indessen wird dieses Ergebniss von Emmerling auf Unreinigkeiten der angewandten Reagentien zurückgeführt. (l. c. p. 276).

[1]) Faraday, l. c. § 111. p. 49. 1830.

[3]) Faraday, l. c. § 112. p. 49. 1830.

[4]) Warburg, Wied. Ann. 21, 622. 1884.

bildet sich keine durch das Electroscop und, wie jetzt hinzugefügt werden kann, durch die Wage nachweisbare Wasserhaut. Aus einem Rohr Thüringer Glases wurden zwei cylindrische Ballons von etwa 12□c äusserer Oberfläche geblasen und deren einer auf electrolytischem Wege aussen mit einem Kieselsäureüberzug versehen. Dieser isolirte in feuchter Luft die Electricität.

Da der Kieselsäureüberzug nur aussen vorhanden war, so wurde der Ballon zugeschmolzen und der andere Ballon ebenso behandelt. Als jener an der Wage aufgehängt war, änderte sich durch Verbindung mit dem Wasserreservoir die Einstellung der Wage sogleich durch den Auftrieb, blieb aber dann constant und zwar fand dieses statt, wenn auch die Temperatur im Versuchsraum bis auf 0,9° dem Thaupunkt genähert wurde. Bei dem andern Ballon trat hingegen mit der Zeit Gewichtszunahme ein, entsprechend der Bildung eines Wasserbeschlages.

Um das für den ersten Ballon erhaltene Resultat ganz beweiskräftig zu machen, wurde untersucht, ob der beobachtete Auftrieb der Theorie entsprechend sei. Der Auftrieb soll sein in Skalentheilen:

$$m = \frac{\varepsilon \cdot 10^4 \cdot V \cdot \Delta}{760 \cdot (1+\alpha\vartheta_1)} \cdot p \cdot \delta$$

wo V das Volumen des Ballons bedeutet und im Uebrigen die Bezeichnungen des § 4 gelten. Der Auftrieb an dem Gegengewicht von ungefähr 1 g massiven Platins konnte vernachlässigt werden, V durch Wägen des passend beschwerten Ballons unter Wasser bestimmt, betrug 3,93cc. Die folgende Tabelle enthält für einige Versuche 1., den beobachteten Auftrieb; 2., den aus dem grössten Werth nach der Proportionalität mit p berechneten und 3., den nach der obigen Formel berechneten Auftrieb m. Die Empfindlichkeit ε betrug 22 Skalentheile

ϑ	ϑ_1	p	m beob.	m ber.a.d.Prop.	m ber.
19,5°	20,8°	16,9mm	12		14,3
14,7	21	12,5	9	8,9	10,6
9	21,2	8,5	5	6,0	7,2

Der berechnete Auftrieb ist etwas grösser, als der beob-

achtete, wodurch der Verdacht entstehen konnte, dass doch etwas Wasser am Ballon absorbirt sei.

Um dies näher zu untersuchen, wurde der Auftrieb in trockner Luft beobachtet, nämlich evacuirt, Luft bis zu einem am Manometer bestimmten Drucke eingelassen und die Einstellung der Wage genommen. Es ergab sich

I. Reihe:

ϑ_1	p	m beob.	m ber.n-d.Prop.	m ber.
21,4	14mm	16	15,5	19,1
21,4	26	30	28,7	35,4
21,5	38	42		51,8

II. Reihe:

21,5	11	12	11,9	15,0
21,5	19	21	20,1	25.9
21,5	29	31	31,3	39,5
21,5	38	41		51,8

Auch hier ergiebt sich also der berechnete Auftrieb grösser als der beobachtete, und zwar nahe in demselben Verhältniss, wie für Wasserdampf. Denn berechnet man m für Wasserdampf und $p = 16{,}9$mm aus m für Luft und $p = 38$mm, so findet sich für Wasserdampf $m = 11{,}4$, während $m = 12$ beobachtet wurde.

Es scheint hierdurch bewiesen, dass eine merkliche Absorption des Wasserdampfes an der Kieselsäureschicht nicht stattfindet. Den Grund aber, aus welchem der Auftrieb in Luft und Wasserdampf kleiner, als die Theorie es fordert, beobachtet wird, habe ich nicht finden können. Es schien möglich, dass die Empfindlichkeit der Wage im Vacuum eine andere sei, als im lufterfüllten Raum, in welchem sie bestimmt war. Sie wurde daher im Vacuum geprüft, indem ein kleines Eisengewicht im Vacuum durch einen Magneten abgehoben wurde, aber nur unbedeutend (um nicht 2%) und zwar grösser als im lufterfüllten Raum gefunden.

In Betreff des Kieselsäureüberzugs sei noch bemerkt, dass wenn man sehr lange Zeit (bis zu 1 Stunde) den Wasserdampf im Vacuum einwirken lässt, dann eine Wasseraufnahme eintritt, welche beim Trocknen verhältnissmässig lang-

sam wieder verschwindet. Es zeigt sich dann, dass durch solche Behandlung der Kieselsäureüberzug gelitten hat.

3. Macht man durch Behandlung mit siedendem Wasser die Oberfläche gewöhnlichen alkalihaltigen Glases alkaliärmer, so wird die Dicke der Wasserhaut sehr klein oder unmerklich (§ 5.). Kurz: eine durch die Wage messbare Wasserhaut bildet sich jedesmal dann nicht, wenn die Gegenwart von Alkali (oder alkalischer Erde) an der Glasoberfläche vermieden ist, sei es, dadurch, dass das angewendete Glas kein freies Alkali enthält, sei es dadurch, dass alkalihaltigem Glase künstlich eine alkalifreie Oberfläche gegeben ist; sie bildet sich nicht oder nur in sehr geringer Stärke, wenn die alkalische Glasoberfläche durch Behandlung mit siedendem Wasser alkaliarm gemacht worden ist. Darnach scheint der Schluss gerechtfertigt, dass der durch die Wage messbare, die Electricität leitende temporäre Theil der Wasserhaut bei Glas von dem Alkaligehalt der Glasoberfläche herrührt. Es mag indessen schon hier hervorgehoben werden, dass möglicherweise auch bei Abwesenheit von Alkali eine Wasserhaut von unmessbarer Dicke die Glasoberfläche überzieht. Ob das der Fall ist oder nicht, darüber geben die vorstehenden Versuche keinen Aufschluss. Dagegen spricht allerdings die Thatsache, dass in einem mit Kieselsäureüberzug versehenen Glasrohr die capillare Steigröhre des Wassers bedeutend kleiner ist, als in einem gewöhnlichen Glasrohr gleicher Weite.

§ 8. Man kann sich nun leicht vorstellen, wie der Alkaligehalt des Glases die Bildung der Wasserhaut bewirkt. Das im Glase locker gebundene Alkali wird etwas Aehnliches bewirken, was eine kleine an der Glasoberfläche vorhandene Quantität freien Alkalis bewirken würde. Bei einer bestimmten Wassertension im Versuchsraum wird aber solches freie Alkali Wasser aufnehmen, bis die Wassertension über der gebildeten Alkalilösung gleich der im Versuchsraum geworden ist. Die Wasserhaut wird also aus einer Lösung von Alkali in Wasser bestehen und wenn durch Steigerung des Dampfdrucks die Temperatur des Glases dem Thaupunkt genähert wird, so muss durch weiteren Wasserniederschlag

die Verdünnung der Alkalilösung fortschreiten, bis die Wassertension über ihr der Tension über reinem Wasser sich nähert. Bei den § 10 gemessenen Beschlägen kommen nur 1—5 Milliontel Gramm Wasser auf das Quadratcentimeter Glasoberfläche und diese Quantität steigt nach § 11 bei einer Annäherung bis auf 0,2° an den Thaupunkt auf nur etwa 20 Milliontel Gramm an; daraus geht hervor, wie geringe Quantitäten freien Alkalis dieser Theorie genügen.

§ 9. Als praktische Consequenz dieser Untersuchung ergibt sich aber, dass es von grossem Vortheil sein wird, Gefässen oder Apparattheilen aus alkalihaltigem Glase in allen Fällen, in denen eine Wasserhaut schädlich wirkt, vor dem Gebrauch durch Behandlung mit siedendem Wasser eine möglichst alkaliarme Oberfläche zu geben. Diese Bemerkung betrifft z. B. Glasgefässe, die zu Wägungen dienen, Glastheile, welche die Electricität möglichst gut isoliren sollen und denen ein Kieselsäureüberzug nicht gegeben werden kann, also etwa Scheiben für Holtz'sche Maschinen; endlich Barometer und Geisler'sche Röhren, bei welchen die Wasserhaut nicht nur an sich, sondern auch wegen der von Bunsen[1]) nachgewiesenen capillaren Gasabsorption von schädlichem Einfluss sein muss.

Ich habe einige Versuche darüber angestellt, ob auch die Behandlung mit Kalilauge oder concentrirter Schwefelsäure vortheilhaft einwirkt; soweit die Versuche reichen, verdient die Behandlung mit siedendem Wasser entschieden den Vorzug.

§ 10. Wenn nun auch durch die vorstehenden Ergebnisse das unmittelbare Interesse an der durch Wägung zu messenden Wasserhaut sehr abgeschwächt wird, so spielt die letztere doch bei den Erscheinungen, welche von der Beschaffenheit der Glasoberfläche abhängen, eine so wichtige Rolle, dass eine nähere Untersuchung durch die Wage für frische, also alkalihaltige Gläser angezeigt schien.

Es wurde zunächst an verschiedenen Ballons der Wasserbeschlag, wie er mit der Zeit wuchs, 1—1½ Stunden

1) Bunsen. Wied. Annal. 24. p. 321, 1885.

beobachtet und dabei die Temperaturen des Versuchsraumes und des Wasserreservoirs möglichst constant gehalten. Es ergab sich dabei, dass nach einer Zeit, die jedesmal kleiner, als 25′ war, die Einstellung der Wage längere Zeit hindurch, im Allgemeinen während 10—20′ constant blieb, dass dann aber wieder eine mehr oder weniger langsame Gewichtszunahme der Ballons eintrat. Dieses Verhalten zeigten übereinstimmend Ballons aus Thüringer-, Kali- und Bleiglas. Die Resultate solcher Versuche sind Fig. 3, *a*—*g* graphisch dargestellt, wo die Abscissen die Zeiten in Minuten, die Ordinaten die Ablenkungen der Wage in Skalentheilen angeben.[1]) 34 Skalentheile entsprachen einem Decimilligramm. Die Temperatur des Glases lag 1—1½° oberhalb des Thaupunktes. In dem Fall der Fig. 3 gelang es, die beiden Thermometer 1½ Stunden lang genau auf 16 und 14,9° zu halten; es geht daraus hervor, dass die Erscheinung nicht von den im Allgemeinen schwer auszuschliessenden Temperaturänderungen herrührt.

Man sieht, dass zuweilen während der langsamen Gewichtszunahme der Stand der Wage auf's Neue eine Zeit lang constant blieb; in einem Fall (Fig. 3, *b*) änderte sich derselbe, nachdem seit Beginn des Versuchs 20′ verflossen waren, überhaupt nicht mehr.

Nach der Theorie des vorigen Paragraphen wird man sich diese Erscheinungen so vorstellen können, dass eine gewisse kleine Quantität Alkali im Glase als frei zu betrachten ist und von dieser der Theil des Wasserbeschlages herrührt, welcher sich gebildet hat, wenn zum ersten Mal die Einstellung der Wage constant geworden ist; dass aber die gebildete Wasserhaut nun weiter zersetzend auf das Glas einwirkt und eine neue Quantität Alkali frei macht, die dann eine weitere Zunahme des Wasserbeschlags bedingt.

Es ergiebt sich weiter, dass man constante Werthe für den Wasserbeschlag dann wird erwarten können, wenn man nur den Theil desselben in Betracht zieht, welcher sich bildet, bis zum ersten Mal die Einstellung der Wage constant geworden ist, also in den ersten 25′. Die Messungen

[1]) a—c = Thüringer Glas, d—e = Kaligas, f—g = Bleiglas.

des folgenden § haben in der That dieses Resultat ergeben; lässt man den Wasserbeschlag nicht länger als 25′ bestehen, so erhält man bei Wiederholung des Versuchs jedesmal denselben Werth für das Gewicht der Wasserhaut unter den nämlichen Umständen.

§ 11. Es wurden, so wie es § 4 beschrieben ist, 6 Glasballons, ungefähr 0,4 *g* schwer, je zwei aus Thüringer-Kali- und Bleiglas untersucht. Die specifischen Gewichte der Gläser betrugen in der obigen Reihenfolge

2,32, 2,39, 3,19.

Die Oberflächen der Ballons wurden angenähert ermittelt, indem man diese passend mit Quecksilber beschwerte, an der kreisförmigen Oeffnung (§4) durch Wachs verschloss und den Gewichtsverlust in Wasser bestimmte. Die Oberfläche wurde dann aus dem Volumen berechnet, indem der Ballon kugelförmig gedacht wurde. Der Durchmesser der Oeffnung wurde mit dem Maassstab gemessen und ihr Flächeninhalt in Abzug gebracht. Die in den folgenden Tabellen verzeichnete Oberfläche ist die Summe der innen und äussern, also die gesammte wirksame.

Aus den Versuchen ist zweierlei zu entnehmen: erstens das Gewicht der Wasserhaut, wie es sich unter den jedesmaligen Umständen bis zur ersten Constanz der Wage herstellte (§ 10); zweitens das Zeitgesetz der Bildung der Wasserhaut. In den folgenden Tabellen verzeichne ich zunächst die den ersten Punkt betreffenden Resultate, nämlich das jedesmalige mit Rücksicht auf den Auftrieb (§ 4) corrigirte Gewicht der Wasserhaut in Skalentheilen (*m*). 30 Skalentheile entsprechen hier 0,0001 *g*. Alle Angaben sind die Mittel aus 3 Versuchen, deren Resultate gewöhnlich genau übereinstimmten, höchstens am einen Skalentheil von einander abwichen. ϑ_1 und ϑ sind die Temperaturen des Versuchsraumes und des Wasserreservoirs, p_1 und p die ϑ_1 und ϑ entsprechenden Maximaltensionen des Wasserdampfs. In der mit $d.10^6$ cm überschriebenen Columne ist die Dicke verzeichnet, welche die Wasserhaut dann haben würde, wenn sie die Oberfläche des Glases gleichmässig überzöge und die Dichtigkeit des Wassers von 4° hatte.

(2) $$d = \frac{m}{S} \cdot \frac{1}{\varepsilon \,.\, 10^4},$$

wo S die absorbirende Glasoberfläche, ε den Ausschlag der

Wage für 0,0001 g bedeutet. Ich werde von d immer als von der Dicke der Haut sprechen.

Die Beobachtungen lassen sich befriedigend darstellen durch die zwei disponible Constanten enthaltende Formel:

(3) $$m = \frac{a \cdot p}{(b+1) \cdot p_1 - p}.$$

Die Columne m ber. enthält die nach dieser Formel berechneten Werthe von m, Δ den Ueberschuss der berechneten über die beobachteten Werthe. Zugleich sind jedesmal die Werthe von a und b verzeichnet, welche sich nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Beobachtungen ergaben.

Tabelle 2.

Thüringer Glas A.

S = 31,3□cm. $a = 2{,}829$. $b = 0{,}0711$.

ϑ_1	ϑ	p_1	p	$p_1 - p$	m	mber.	Δ	$d.10^6$cm
16,78°	16,21°	14,19mm	13,69	0,50	24,6	25,5	+0,9	2,62
14,88	13,41	12,57	11,44	1,13	17,5	15,7	−1,8	2,34
15,80	9,70	13,34	8,96	4,38	4,4	4,8	+0,4	0,47
16,20	4,80	13,68	6,42	7,26	2,3	2,2	−0,1	0,25

Thüringer Glas B.

S = 30,4□cm. $a = 2{,}43$. $b = 0{,}00870$.

16,38	15,74	13,84	13,29	0,55	47,6	48,2	+0,6	5,22
16,38	14,71	13,84	12,44	1,40	20,2	19,9	−0,3	2,21
16,48	9,61	13,93	8,91	5,02	4,4	4,2	−0,2	0,48
16,48	4,81	13,93	6,42	7,51	1,8	2,0	+0,2	0,20

Kaliglas I

S = 33,6□cm. $a = 1{,}594$. $b = 0{,}0365$.

15,18	13,81	12,82	11,74	1,08	12	12,3	+0,3	1,19
15,38	9,71	12,98	8,97	4,01	3,4	3,2	−0,2	0,34
15,48	4,81	13,06	6,42	6,64	1,4	1,3	+0,1	0,13

Kaliglas II.

S = 32,7□cm. $a = 3{,}13$. $b = 0{,}0395$.

15,48	15,01	13,07	12,68	0,39	43,3	44,2	+0,9	4,42
14,98	13,51	12,65	11,51	1,14	22,8	22,0	−0,8	2,32
16,38	14,81	13,84	12,52	1,32	20,6	21,0	+0,4	2,10
15,78	9,71	13,32	8,96	4,36	6,1	5,7	−0,4	0,62
15,88	4,71	13,40	6,38	7,02	2,3	2,6	+0,3	0,23

Bleiglas α.

S nicht bestimmt. $a = 2{,}404$. $b = 0{,}07714$.

14,88	14,21	12,57	12,05	0,52	19,1	19,7	+0,6	—
14,98	13,31	12,65	11,37	1,28	12,6	12,2	−0,4	—
15,08	9,71	12,73	8,96	3,77	4,3	4,5	+0,2	—
15,08	4,81	12,73	66,42	6,31	2,2	2,1	−0,1	—

Bleiglas β

S= 31.6 □cm. $a = 1{,}650$. $b = 0{,}0354$.

15,38	14,51	12,98	11,28	0,70	18,4	17,6	−0,8	1,94
15,38	13,91	13,23	11,82	1,41	8,7	10,3	+1,6	0,92
15,78	9,71	13,32	8,96	4,36	3,3	3,1	−0,2	0,35
15,78	4,71	13,32	6,40	6,92	1,7	1,4	−0,3	0,18

Nach dieser Tabelle zeigen verschiedene Exemplare derselben Glassorte beträchtliche Unterschiede in der Stärke der Absorption, was nach den Auseinandersetzungen der §§ 5—8 nicht befremden kann. So absorbirt Thüringerglas *B* bedeutend stärker als *A*. Bleiglas absorbirt etwas weniger, als Thüringer und Kaliglas.

Die Dicken des temporären Theils der Wasserhaut, wie sich aus diesen Versuchen ergeben, sind von derselben Ordnung wie die Dicke des permanenten — d. h. des bei der Wassertension 0 festgehaltenen Theils bei dem von Bunsen untersuchten Glase. In der That fand Bunsen diese Dicke bei 23° zu 1,05 Milliontel Centimeter.

§ 12. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Versuchsraume und dem Wasserreservoir ging bei diesen Versuchen nicht unter etwa 0,5° herab. Es schien von Interesse, die Dicke der Wasserhaut für noch kleinere Temperaturdifferenzen zu bestimmen, bei welchen also die Temperatur des Glases dem Thaupunkt sehr nahe kam. Die folgende Tabelle enthält einige Versuche über diesen Punkt. Bei denselben ging die genannte Temperaturdifferenz bis auf 0,17° herab; die untersuchten Gläser sind andere Exemplare, als die zu den vorigen Versuchen benutzten. Man sieht, dass dabei Dicken der Haut bis zu 20 Milliontel Centimeter gefunden wurden. Ein fortschreitendes Ueberdestilliren des Wassers an das Glas trat anscheinend erst ein, wenn die Temperatur des Glases den Thaupunkt eben überschritten hatte.

Tabelle 3.

Glas in der Nähe des Thaupunktes.

ϑ_1	ϑ	p_1	p	$p_1 - p$	m	$d.10^6$
Thüringer Glas S = 24,7□cm.						
14,58	13,41	12,33	11,44	0,89	56,6	7,6
18,31	17,41	15,63	14,77	0,86	64,7	8,7
18,78	18,21	16,10	15,53	0,57	98,8	13,3
19,38	19,11	16,71	16,43	0,28	101,8	13,8
19,48	19,31	17,81	16,64	0,17	152,8	20,7
Thüringer Glas S = 30□cm.						
15,88	14,88	13,40	12,57	0,83	59,6	6,6
16,78	15,71	14,19	13,26	0,93	66,6	7,4
16,18	15,61	13,66	13,18	0,48	109,6	12,2
16,58	16,31	14,02	13,78	0,24	124,6	13,9

Kaliglas S = 42,1□cm.

ϑ_1	ϑ	p_1	p	$p_1 - p$	m	$d.10^6$
18,08	17,01	15,41	14,40	1,01	59,7	4,7
17,98	16,91	15,31	14,31	1,00	62,7	5,0
17,98	17,41	15,31	14,77	0,54	96,7	7,5
17,98	17,71	15,31	15,05	0,26	115,7	9,2
Kaliglas S = 35,8□cm.						
18,68	17,61	16,00	14,96	1,04	50,7	4,7
18,88	17,81	16,20	15,15	1,05	53,7	5,0
18,68	18,11	16,00	15,44	0,56	70,7	6,6
18,78	18,51	16,10	15,83	0,27	80,7	7,5

§ 13. Ich will nun das Zeitgesetz des Niederschlags und der Verdampfung der Wasserhaut der Untersuchung unterwerfen. Der charakteristische Zug bei diesen Vorgängen besteht, wie schon in § 4 erwähnt wurde, darin, dass während die Wasserhaut zu ihrer Ausbildung bei gegebenem Druck im Versuchsraum eine längere Zeit — etwa 20 Minuten — in Anspruch nimmt, dieselbe in weniger als 1 Minute verschwunden ist, wenn man den Druck 0 herstellt.

Um diese Erscheinung zu verstehen, muss man zunächst in Betracht ziehen, dass an der Oberfläche der Wasserhaut ein bestimmter Druck vorhanden ist, welcher von der Dicke der Haut abhängt und mit ihr zunimmt. Die Beziehung zwischen der Dicke der Haut und dem Drucke an ihrer Oberfläche kann man aus den Tabellen des § 11 entnehmen, bezüglich aus der Formel (3), welche die verzeichneten Versuche zusammenfasst. Es ergibt sich, wenn ich (3) nach p auflöse:

(3a) $$p = (b + 1) \cdot p_1 \cdot \frac{m}{a + m},$$

wo m der Dicke der Haut proportional ist. Der Druck p verhält sich hiernach bei constanter Temperatur des Glases wie $m/(a + m)$. Fassen wir im Folgenden einen bestimmten Fall ins Auge, z. B. den mit B bezeichneten Ballon aus Thüringer Glas (Tab. 2), so ist für diesen $a = 2{,}43$, wenn m in Skalentheilen ausgedrückt wird. Die folgende Tabelle enthält zusammengehörige Werthe von m und $m/(a + m)$ für diesen Fall zwischen $m = 0$ und $m = 50$.

Tabelle 4.

m	$\frac{m}{a + m}$
0,1	0,04
0,5	0,17
1	0,29
5	0,67
10	0,80
20	0,89
30	0,93
40	0,94
50	0,95

Nach dieser Tabelle ist die Beziehung zwischen m und p in Fig. 4 graphisch dargestellt.

Denke ich mir nun, dass in dem anfänglich trockenen Versuchsraum plötzlich die $m = 50$ entsprechende Wassertension $p_0 = BB'$ Fig. 4 hervorgebracht wird, so schlägt sich Wasser am Glase nieder, und es wächst der Druck p an der Oberfläche der sich bildenden Haut von Null an. Die in der Zeit dt niedergeschlagene Wassermenge dm wird von p_0 und p abhängen und die einfachste Annahme ist die, dass dm mit $p_0 - p$ proportional ist, also

(4) $$dm = \alpha (p_0 - p) . dt,$$

wo α eine Constante bedeutet.

Für $m = OB$ Fig. 4 ist $p_0 - p = AB$.

Wird umgekehrt nach Ausbildung der Wasserhaut im Versuchsraum der Wasserdampfdruck Null hergestellt, so sinkt der Druck p an der Oberfläche der Haut und man wird entsprechend (4) haben:

(4a) $$dm = - \alpha . p \, dt;$$

für $m = OB$ Fig. 4 ist $p = AB$.

Ein Blick auf die Fig. 4 lehrt nun, dass weitaus der grösste Theil der Wasserhaut sich niederschlägt bei einer verhältnissmässig kleinen Druckdifferenz $p_0 - p = AB'$, dagegen verdampft bei einem verhältnissmässig grossen Werth $p = AB$; es wird daher die Wasserhaut, wie die Versuche es ergaben, langsam sich bilden, schnell verdampfen.

§ 14. Wenn man einen Versuch unter denselben Bedingungen mehrmals wiederholt und dabei die Wage von Minute zu Minute abliest, dann stimmen solche Versuchsreihen

so gut miteinander überein, und es zeigt die Wage so geringe Anzeichen von Trägheit, dass es der Mühe werth zu sein scheint, die durch (4) ausgesprochene Hypothese einer strengeren Prüfung zu unterwerfen. Drückt man dazu in (4) und (4a) nach (3a) p durch m aus und integrirt, so erhält man die Gleichungen

(5) $$\frac{a+m_0}{\log e}\cdot \log\frac{m_0}{m_0-m} - m = \frac{a\,p_0}{m_0}\cdot a.t.,$$

(5a) $$\frac{a}{\log e}\cdot \log\frac{m_0}{m} + m_0 - m = p_0\left(1+\frac{a}{m_0}\right)\cdot a.t,$$

von denen die erste das Gesetz des Niederschlages, das zweite das der Verdampfung enthält. m_0 bedeutet die p_0 entsprechende Wassermenge, welche in (5) zur Zeit $t=\infty$, in 5a zur Zeit $t=0$ am Glase niedergeschlagen ist. Es ist kaum nöthig, hervorzuheben, dass die empirische Formel (3) bei dieser Rechnung nur innerhalb der Grenzen angewandt wurde, innerhalb deren sie gültig befunden wurde.

Um diese Formeln mit den Beobachtungen zu vergleichen, wurde aus den einzelnen Ablesungen beim Niederschlag die Grösse a berechnet, welche constant sein soll, aus den Werthen von a das Mittel $(\bar{a})$ genommen und mit diesem die ganze Versuchsreihe berechnet; mit demselben Werth $\bar{a}$ wurde die Rechnung über die Verdampfung nach (5a) ausgeführt. Die folgende Tabelle, deren Bedeutung wohl ohne Erklärung verständlich ist, enthält die Resultate der Rechnung für einige Beispiele, nämlich für den Ballon B aus Thüringer Glas und den Ballon 2 aus Kaliglas (Tab. 2). Die Curven Fig. 5 a und b enthalten die graphische Darstellung der Beobachtung und Rechnung, auf jene beziehen sich die ausgezogenen Curven, auf diese die gestrichelten.[1])

[1]) Bei Fig. 5b konnte nur eine Curve gezogen werden, indem Rechnung und Beobachtung fast vollständig übereinstimmten.

Tabelle 5.

Zeitgesetz des Niederschlags nnd der Verdampfung.

Thüringer Glas B.

$\alpha = 2{,}43$. S = 30,4 □cm. $\varepsilon = 30$.

$\vartheta_1 = 16{,}38$. $\vartheta = 15{,}81$. $p_0 = 13{,}35$.

Niederschlag.

t	m	α	m ber.	Δ
0	0	—	—	—
1	15,6	6,14	16,8	+1,2
2	21,6	6,36	23	+1,4
3	25,6	6,28	27,1	+1,5
4	29,6	6,89	30,2	+0,6
5	32,6	7,24	32,7	+0,1
10	43,6	10,84	39,0	−4,6
15	48,6	—	—	—
∞	48,6	—	—	—

$\overline{\alpha} = 7{,}29$. $\beta = \frac{0{,}80}{10^6}$

Verdampfung.

0,59	—	—	0,5	—
0,62	—	—	0,1	—

$\vartheta_1 = 16{,}43$. $\vartheta = 14{,}66$. $p_0 = 12{,}40$.

Niederschlag.

t	m	α	m ber.	Δ
0	0	—	—	—
1	11,5	5,40	11,2	−0,3
2	14,5	4,67	14,7	+0,2
3	16,5	4,71	16,5	0
4	17,5	4,53	17,7	+0,2
5	18,5	4,74	18,5	0
10	20,5	—	—	—
15	20,5	—	—	—
∞	20,5	—	—	—

$\overline{\alpha} = 4{,}74$. $\beta = \frac{0{,}52}{10^6}$

Verdampfung.

0,51	—	—	0,1	—

Kaliglas II.

$\alpha = 3{,}13$. S = 32,7 □cm. $\varepsilon = 30$.

$\vartheta_1 = 15{,}43$. $\vartheta = 15{,}03$. $p_0 = 12{,}70$.

Niederschlag.

t	m	α	m ber.	Δ
0	0	—	—	—
1	12,6	3,73	15,0	+2,4
2	18,6	4,06	20,8	+1,4
3	23,6	4,68	24,8	+1,2
4	26,6	4,80	27,6	+1,0
5	29,6	5,15	29,8	+0,2
10	40,6	9,23	35,6	−5,0
∞	43,6	—	—	—

$\overline{\alpha} = 5{,}28$. $\beta = \frac{0{,}54}{10^6}$

Verdampfung.

0,87	—	—	0,5	—

$\vartheta_1 = 15{,}06$. $\vartheta = 13{,}56$. $p_0 = 11{,}55$.

Niederschlag.

t	m	α	m ber.	Δ
0	0	—	—	—
1	11,5	4,15	10,7	−0,8
2	14,0	3,25	14,6	+0,6
3	16,5	3,40	16,8	+0,3
4	18,5	3,67	18,4	−0,1
5	19,5	3,58	19,5	0
10	23,5	—	—	—
∞	23,5	—	—	—

$\overline{\alpha} = 3{,}61$. $\beta = \frac{0{,}34}{10^6}$

Verdampfung.

0,86	—	—	0,1	—

Die Rechnung ergibt, wie man sieht, der Beobachtung entsprechend, dass bei der Verdampfung der Niederschlag

jedesmal in einer Zeit kleiner, als 1 Minute merklich, d. i. bis auf 0,1 Skalentheil verschwunden ist. Im Uebrigen ist die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von m für die kleineren Niederschläge befriedigend, für die grössern zeigen sich bedeutende Abweichungen und zwar solche von einem bestimmten Sinn; die einzelnen Werthe von α wachsen gegen den Schluss der Reihe hin.

Bezeichnet man mit β die von der Einheit der Oberfläche bei der Druckdifferenz 1 verdampfende Wassermenge in Grammen, so ist:

(6) $$\beta = \frac{\alpha}{S.\ \varepsilon.\ 10^4}.$$

Wenn die Hypothese (4) die Erscheinung allgemein wiedergäbe, so müsste β eine absolute Constante sein. Schon für ein und dasselbe Glas ist dies nicht der Fall: bei kleineren Beschlägen ergibt sich jedesmal ein kleinerer Werth β, als bei grössern. Ferner ergab sich bei Steinsalz β bedeutend grösser, als bei Glas (§ 15). Die Hypothese (4) enthält daher noch nicht das allgemeine Gesetz der Erscheinung.

§ 15. Ausser dem Glase wurden noch einige andere Substanzen in der gleichen Weise untersucht und zwar zunächst Steinsalz, welches Material von der Stassfurter Direction freundlichst überlassen wurde.

Um die Tension des Wasserdampfs über gesättigter Steinsalzlösung zu bestimmen, wurde gepulvertes Steinsalz mit Wasser angerührt, von dem so hergestellten Brei in das Reservoir bei F gebracht, der umgebende Aether auf verschiedene Temperaturen gebracht und jedesmal der Dampfdruck durch das Manometer bestimmt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle verzeichnet, in welcher ϑ die Temperatur des Steinsalzbreis, p die Wassertension über demselben, p' die ϑ entsprechende Tension des Dampfes über reinem Wasser bedeutet. Für das kleine benutzte Temperaturintervalle ergibt sich p/p' merklich constant.[1])

1) Kirchhoff hat (Ges. Abhandl. p. 476) aus der mechanischen Wärmetheorie die Gleichung abgeleitet:

Tabelle 6.

Tension des Wasserdampfes über gesättigter Steinsalzlösung.

ϑ	p	p'	$p\ p'$	$\frac{p}{p'}$
18,71	11,8	16,03	4,23	0,74
17,71	11,0	15,05	4,05	0,73
16,71	10,4	14,13	3,73	0,74
15,71	9,8	13,26	3,46	0,74
14,71	9,1	12,44	3,34	0,73
13,71	8,5	11,66	3,16	0,73

Aus einem Steinsalzkrystall hatte Hr. Dr. Rüst die Güte, Stäbchen ungefähr 1 mm dick durch Schleifen herzustellen. Eine passende Zahl solcher Stäbchen wurde an der Wage aufgehängt und in derselben Weise wie die Gläser untersucht. In der folgenden Tabelle sind zwei Versuchsreihen über das Steinsalz verzeichnet. Bei der ersten wurde der Dampfdruck durch reines Wasser im Reservoir bei D, bei der zweiten durch ein Gemisch von festem Steinsalz und Wasser hervorgebracht. Der Dampfdruck p im Versuchsraum war stets kleiner, als der Dampfdruck p_1 über gesättigter Steinsalzlösung bei der Temperatur ϑ_1 des Versuchsraums (p ist aus Tab. 6 entnommen).

Tabelle 7.

Steinsalz. 0,216 g (mit Wasser behandelt).

S = 6,69 □cm. $\varepsilon = 28$ $a = 0{,}508$. $b = 0{,}0274$.

ϑ_1	ϑ	p_1	p	p_1-p	m	m ber.	Δ	$d\,10^6$ cm.
17,33	17,06	10,77	10,61	0,16	12,3	11,2	—1,1	7,4
16,98	16,41	10,56	10,22	0,34	7,3	7,7	+0,4	4,4
17,68	16,51	10,98	10,28	0,70	5,3	5,1	—0,2	3,2
17,68	15,56	10,98	9,69	1,29	3,3	3,1	0,2	2,0
		Steinsalz. 0,59 g (mit Aether behandelt).						
		S = 9,64 □cm. $\varepsilon = 30$						
16,18	10,81	10,08	9,64	0,44	16,2	—	—	5,6
17,08	7,71	10,62	7,84	2,78	5,2	—	—	1,8
17,08	4,71	10,62	6,38	4,24	3,5	—	—	1,2

$$\frac{d.\log_n \frac{p}{p'}}{dt} = \frac{Q}{m}\,\frac{k}{R}\,\frac{1}{(a+t)^2}$$

wo die Grössen rechterhand die von Kirchhoff ihnen beigelegte Bedeutung haben und vorausgesetzt ist, dass der mit reinem Wasser in Berührung befindliche Wasserdampf sich bis zur Condensation wie

Die gefundenen Werthe von d liegen innerhalb der Grenzen, welche sich bei den verschiedenen Gläsern unter ähnlichen Umständen ergeben haben.

Das Zeitgesetz des Niederschlags und der Verdampfung ergibt sich wie beim Glase.

Tabelle 8.

Steinsalz.

$S = 6{,}69\square$cm. $a = 0{,}508$.

$\varepsilon = 25$ In D Steinsalzbrei.

$\vartheta_1 = 17{,}33$. $\vartheta = 17{,}06$. $p_0 = 10{,}61$.

Niederschlag.

t	m	α	m.ber.	Δ
0	0	—	—	—
1	6,3	7,30	6,4	+0,1
2	7,3	7,45	7,4	+0,1
3	8,3	7,90	8,3	0
4	9,3	8,61	9,0	—0,3
5	9,8	8,17	9,7	—0,1
10	12,3			—
15	12,3			

Durch Betrachtungen wie sie im § 1 angestellt wurden, lässt sich zeigen, dass, wenn das benutzte Steinsalz reines Chlornatrium wäre, die vorstehenden Resultate auf einen messbaren Wirkungsbereich der Molekularkräfte zurückgeführt werden müssten. Herr Dr. Mylius hatte die Güte, das benutzte Steinsalz chemisch zu untersuchen, er konnte in demselben eine Spur Chlormagnesium nachweisen, eine Substanz, über deren gesättigten Lösung in Wasser ich bei 17,8° einem Dampfdruck = 5,2 mm fand. Es folgt daraus, dass die beim Steinsalz gefundenen Erscheinungen sich ähnlich

---

ein vollkommenes Gas verhält. Ein angenäherter Werth von Q/m lässt sich aus einigen Versuchen Winkelmann's entnehmen (Diss. Bonn 1872 p. 11 Nr. 39, 34, 35), bei welchem die Sättigung des Wassers mit Chlornatrium nahe erreicht war. Q/m ist hiernach negativ und dem absoluten Werth nach $<$ 3 Centigrade. Setzt man für das kleine Temperaturintervall 13—19° Q/m constant $= -3$ und bezeichnet p/p' für 13 und 19° bezüglich durch u_0 und u, so findet sich $u_0/u = 1{,}002$, mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Versuche merklich = 1, wie oben gefunden.

wie die beim Glase erklären, indem das Chlormagnesium beim Steinsalz die Rolle des Alkalis beim Glase übernimmt.

§ 16. Ein Platinblech von 18 qcm Oberfläche zeigte selbst bei einer Temperatur, die nur 0,23° unterhalb des Thaupunktes lag, gar keinen merklichen Wasserbeschlag. Bei Benutzung gereinigter Platingefässe zu Wägungen sind daher keine Fehler wegen der Wasserhaut zu befürchten.

§ 17. Schellackplättchen, welche sich vor dem Electroscop in feuchter Luft als sehr gut isolirend erwiesen, absorbirten sehr grosse Quantitäten Wassers; die Wasseraufnahme befolgte aber hier ein ganz anderes Zeitgesetz, als beim Glase, und dauerte so lange, dass ihr Ende nicht abgewartet werden konnte. Um diese Thatsache weiter zu verfolgen, wurde Schellack Wochen lang unter Wasser aufbewahrt und die Gewichtszunahme der abgetrockneten Substanz von Zeit zu Zeit bestimmt. 1 *g* Schellack absorbirte so in einer Woche 0,01 *g* in vier weiteren Wochen 0,02 *g*, in sieben weiteren Wochen 0,045 *g* Wasser. Immer erwies sich dabei die abgetrocknete Substanz als ein sehr guter Isolator. Durch welchen Vorgang hier das Wasser aufgenommen wird, ist nicht ermittelt worden.

§ 18. Schlussbemerkungen. Fasst man diese Resultate zusammen, so ergibt sich:

1. An keinem im Wasser unlöslichen Körper (Platin, Glas mit Kieselsäureüberzug, Alkalifreiem Glase) mit glatter Oberfläche[1]) ist oberhalb des Thaupunktes ein durch die Wage messbarer Wasserniederschlag beobachtet worden.

2. Die durch Wägung messbare Wasserhaut, welche sich bei alkalihaltigem Glase oberhalb des Thaupunktes bildet, rührt von einer kleinen Quantität freien oder locker gebundenen Alkalis an der Glasoberfläche her. Dasselbe muss jedesmal so viel Wasser anziehen, bis die Tension über der gebildeten Alkalilösung gleich der Tension im Versuchsraum geworden ist.

3. Dieser durch Wägung messbaren Wasserbeschlag bei alkalihaltigem Glase ist die Ursache der electrischen

1) Feinvertheilte, pulverförmige Körper bleiben einer besondern Untersuchung vorbehalten.

Oberflächenleitung, welche solches Glas in feuchter Luft vor dem Electroscop zeigte; jedes Glas, bei welchem die benutzte Wage keinen messbaren Wasserbeschlag angab, erwies sich vor dem Electroscop als ein guter Isolator.

4. Steinsalz zeigte einen durch die Wage messbaren Wasserbeschlag bei Temperaturen, für welche die Tension über gesättigter Chlornatriumlösung grösser war, als die Wassertension im Versuchsraum. Es ist aber in dem benutzten Steinsalz eine kleine Quantität Chlormagnesium nachgewiesen worden, welche Wasser anziehen musste, bis der Dampfdruck über der gebildeten Chlormagnesiumlösung gleich der Tension im Versuchsraume geworden war.

Versteht man unter dem Thaupunkt einer in Wasser löslichen Substanz in einem Raum die Temperatur, bei welcher die Tension über der gesättigten Lösung der Substanz in Wasser gleich der Wassertension in seinem Raume ist, so kann man sagen, dass bei keiner Substanz mit glatter Oberfläche oberhalb ihres Thaupunktes ein durch die Wage messbarer Wasserniederschlag bis jetzt beobachtet worden ist.

Zur Annahme einer Oberflächenanziehung mit messbarem Wirkungsbereich geben diese Resultate keine Veranlassung.

Aus Versuchen über die Oberflächenspannung hat Herr Quincke[1]) abgeleitet, dass die Capillaritätskräfte auf messbare Distanzen hin wirken und die Distanz, auf welche hin noch eine Wirkung stattfindet, zu 5,0 Milliontel Centimeter gefunden. Es liegt mir fern, die Richtigkeit der Schlüsse Quincke's anzuzweifeln, und es würde überhaupt voreilig sein, auf Grund einseitiger Beobachtungen in einer so schwierigen Frage ein Urtheil fällen zu wollen. Allein in den Messungen, welche ich über das Gewicht der Wasserhaut bei Glas und andern Körpern angestellt habe, ist mir nichts entgegengetreten, woraus eine Wirkung der Molekularkräfte auf messbare Distanzen hin zu schliessen wäre.

Anhang über die Aufnahme des Quecksilberdampfs durch Platinmohr.

§ 1. Ich will in diesem Anhang über einige mit der beschriebenen Wage angestellten Versuche berichten, auf

1) Quincke, Pogg. Ann. 137, p. 41[3], 1869.

welche ich zufällig geführt wurde und welche die Aufnahme des Quecksilberdampfes durch Metalle, insbesondere durch Platinmohr betreffen. Als, um die Absorption des Wasserdampfs durch Platinmohr zu untersuchen, von dieser Substanz[1]) an der einen Seite der Wage aufgehängt wurde, nahm letztere in dem evacuirten, mit dem Trockenapparat verbundenen Versuchsraum keine constante Einstellung an, sondern ergab eine fortwährende Gewichtszunahme auf der Seite des Platinmohrs. Da wegen des Manometers *M* Fig. 2 Quecksilberdampf im Versuchsraum zugegen war, so vermuthete ich eine Aufnahme dieser Substanz durch den Platinmohr. In der That ergab sich, als das Manometer *M* entfernt und die entstandene Oeffnung durch einen Kautschuckpropf verschlossen wurde, unter den obigen Bedingungen sehr bald eine constante Einstellung der Wage.

§ 2. Um die hierdurch constatirte Aufnahme des Quecksilberdampfs durch Platinmohr näher zu untersuchen, setzte ich das Manometer wieder an seinen Platz, legte 0,3 gr. Platinmohr auf ein an der Wage aufgehängtes Platinblech und beobachtete in dem trockenen evacuirten Versuchsraum die Gewichtszunahme des Platinmohrs von Stunde zu Stunde.

Es ergab sich:

	Temp.	Gewichtszunahme in Skalentheilen.
1. Stunde	16.8	163
2. „	16.7	132
3. „	16.8	125
4. „	16.8	103
5. „	17.4	102

Die Empfindlichkeit der Wage war durch die ganze Skale hindurch nahe constant und gleich 30 Skalentheile für 0,0001g. 0,3g. Platinmohr haben mithin an Quecksilberdampf von dem 17° entsprechenden Sättigungsdruck in 5 Stunden 0,0021 g. aufgenommen. Man sieht weiter, dass frischer Platinmohr mehr Quecksilberdampf aufnimmt als schon beladener.

Der zu diesem Versuch benutzte Platinmohr wurde so-

1) Dargestellt durch Reduction von Platinchlorid mittelst Ameisensäure.

dann in einem Thermostaten 1/4 Stunde lang auf 340° erhalten; durch diese Behandlung ging die schwarze Farbe der Substanz in eine mehr graue über. Für die Aufnahme des Quecksilberdampfs ergab sich jetzt

	Temp.	Skalenth.
1. Stunde	16.7	53
2. „	16.8	28

Es gelingt also durch Erhitzen auf 340° nicht, die Quecksilberaufnahme in der ursprünglichen Stärke wiederherzustellen, sie wird im Gegentheil bedeutend geschwächt.

§ 3. 0,3 gr. Platinschwamm, hergestellt durch Erhitzen mit Platinsalmiak, nahmen in der ersten Stunde bei 15° entsprechend 41 Skalentheilen, in der zweiten bei 17° entsprechend 14.5 Skalentheilen Quecksilberdampf auf. Ein Platinblech von 11,2 □cm. Oberfläche, 0,36 g. schwer, zeigte bei 16,8° in 1 Stunde keine messbare Gewichtszunahme. Bezüglich des Verhaltens von Platin in verschiedenen Zuständen mag erinnert werden, dass man Platinamalgam macht, indem man Platinschwamm mit Quecksilber zusammen reibt.[1])

Goldblech von 9,7□cm. zeigte in 1 Stunde, Messingblech von 7,3□cm. Oberfläche in 2 Stunden keine messbare Gewichtszunahme.

Ein Silberblech von 11,1□cm. Oberfläche condensirte bei 16,2° in der ersten Stunde Quecksilber entsprechend 2,7 Skalentheilen. Die Aufnahme des Quecksilberdampfes durch Silber ist schon von Hittorf[2]) gemessen worden, welcher für ein Silberblech von 18□cm. Oberfläche in einem Vacuum der Geissler'schen Pumpe bei 16—17,5° in 8 Tagen eine Gewichtszunahme von 0,0045 g. beobachtete. Diess gibt umgerechnet auf meine Skalentheile und die von mir benutzte Silberfläche eine mittlere stündliche Gewichtszunahme um 4,3 Skalentheile.

Weiter wurde fein vertheiltes Silber, erhalten durch Kochen einer amoniakalischen Lösung von ameisensaurem Silber, geprüft. 0,3 g dieser Substanz condensirten bei 16,6° in der ersten Stunde entsprechend 46, in der zweiten entsprechend 16,5 Skalentheilen Quecksilberdampf.

1) Gmelin-Kraut, 6. Aufl. Bd. III, 1212
2) Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 3. 1869.

Da blankes Silber diese Substanz stärker als blankes Platin heranzieht, so ist zu vermuthen, dass Silber, wenn man es in dem Platinmohr entsprechenden Zustande darstellen könnte, in diesem den Quecksilberdampf noch stärker, als Platinmohr einsaugen würde. Die letztere Substanz nimmt unter allen hier untersuchten Körpern per Gramm und Stunde die grösste Menge Quecksilberdampf auf.

§ 4. Um zu untersuchen, ob durch Platinmohr der Quecksilberdampf für das Spectroscop zum Verschwinden gebracht werden könne, wurde an ein Geissler'sches mit capillarem Theil versehenes Rohr zwei durch Hähne verschliessbare Ansatzröhren angeschmolzen, von denen die eine Quecksilber, die andere Platinmohr enthielt; der evacuirte Apparat wurde von der Pumpe abgesperrt, durch einen Inductionsapparat erleuchtet und man richtete die Aufmerksamkeit auf die Quecksilberlinien von den Wellenlängen $577/10^6$ mm (gelb) und $546/10^6$ mm (grün). War das Quecksilber enthaltende Rohr gesperrt, das Platinmohr enthaltende geöffnet, so wurden nach 5—10 Minuten die bezeichneten Quecksilberlinien erheblich abgeschwächt, kamen aber auch nach längerer Zeit nicht vollständig zum Verschwinden. Waren sie bei schwachem Strom dem Verschwinden nahe, so traten sie bei stärkerem wieder hervor.

Nach Crookes[1]) wird durch Jodschwefel Quecksilberdampf für das Spectroscop zum Verschwinden gebracht, durch Platinmohr wird dasselbe nach dem Vorstehenden nicht erreicht.

§ 5. Nichtsdestoweniger konnte die Aufnahme des Quecksilberdampfs durch die letztere Substanz benutzt werden, um durch Wägung eine untere Grenze für den Druck des gesättigten Quecksilberdampfs bei gewöhnlichen Temperaturen herzustellen, eine Grösse, welche für die Beurtheilung der durch die Quecksilberpumpe herzustellenden partiellen Vacua von Interesse ist. Für diese Grösse liegen Bestimmungen vor von Regnault[2]), Hagen[3]), Hertz[4]). Ich verzeichne

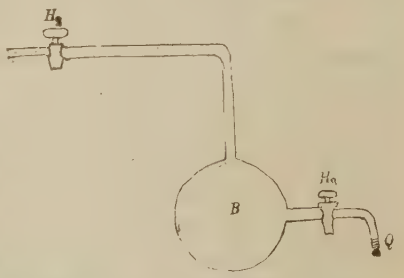
1) Crookes, Nature 32 p. 283. 1885.
2) Regnault, Rél. des Exp. 2. 506—525. 1862.
3) Hagen, Wied. Ann. 16. p. 610. 1882.
4) Hertz, Wied. Ann. 17. p. 193. 1882.

hierunter die von diesen Forschern angegebenen Sättigungsdrucke in Millimetern Quecksilber für einige Temperaturen t.

t.	Regnault.	Hagen.	Hertz.
0°	0,020	0,015	0,00019
10°	0,0268	0,018	0,00050
20°	0,0372	0,021	0,0013

Diese Angaben weichen sehr bedeutend von einander ab, für 0° und 20° sind die Zahlen von Regnault bezüglich 105 und 28, die von Hagen 79 und 16 mal so gross, als die von Hertz. Regnault und Hagen bestimmten die Drucke durch directe Beobachtung am Manometer, Hertz berechnete die Drucke für niedrige Temperaturen aus Beobachtungen für höhere nach einer theoretischen Formel, welche die Gültigkeit der Gasgesetze für gesättigten Quecksilberdampf voraussetzt. Die numerische Rechnung von Hertz erfordert die Richtigkeit dieser Voraussetzung bis zu 206,9° bei welcher Temperatur nach Hertz' Beobachtung der Sättigungsdruck 22,6 mm beträgt. Eine Bestimmung der fraglichen Grösse nach einer neuen Methode erschien hiernach nicht ohne Interesse.

§ 6. Das Manometer *M* wurde wieder entfernt und bei *D* (Fig. 2 ein Ballon *B* (s. nebenstehende Figur) angesetzt, welcher durch den Hahn H_2 mit dem Versuchsraum in Verbindung gesetzt werden konnte. An diesen Ballon war ein Rohr angeschmolzen, das bei *Q* etwas tropfbar flüssiges Quecksilber enthielt und durch den Hahn H_3 gesperrt werden konnte; *Q* wurde jedesmal auf einer bestimmten Temperatur *t* gehalten. Das Volum des Ballons zwischen H_2 und H_3 betrug 928 ccm.



An der einen Seite der Wage war ein Platinblech aufgehängt und auf dieses 0,25g. Platinmohr gelegt worden. Der ganze mit der Trockenkugel verbundene Apparat wurde jetzt evacuirt und dann abgewartet, bis bei geschlossenem Hahn H_2 die Wage eine constante Einstellung angenommen hatte.

Inzwischen war H_3 geöffnet und etwa eine Stunde lang offen gehalten worden; der Ballon hatte sich dabei mit Quecksilberdampf von dem t entsprechenden Druck gefüllt. Nun wurde H_3 geschlossen, H_2 geöffnet, die Aufnahme des Quecksilberdampfs durch den Platinmohr begann und war nach einer Stunde merklich beendet, worauf zu einem neuen Versuch geschritten wurde. Bei diesen Experimenten war der versilberte Ablesespiegel auf der Silberseite gefirnisst, und mit Aufnahme des Quecksilberdampfs am Silber zu verhüten; zum Ueberfluss waren die Messingtheile der Wage ebenfalls gefirnisst.

Sei p der Sättigungsdruck des Quecksilberdampfs für die Temperatur t des Quecksilbers, welche natürlich stets tiefer lag, als die Temperatur t' des Ballons; y der kleine unbekannte Werth, auf welchen Platinmohr den Druck des Quecksilberdampfs hier herabsetzt. Wird dann die Gültigkeit des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes für den hier stets etwas überhitzten Quecksilberdampf bei der Temperatur t' vorausgesetzt, so ist

$$p - y = \frac{m}{\varepsilon . 0^4} \cdot \frac{1 + \alpha t'}{0{,}001293 . \delta . V} \cdot 760 .$$

Es ist m die Gewichtszunahme des Platinmohrs in Skalentheilen, ε=30 die Empfindlichkeit der Wage in Skalentheilen für 0,0001 g, δ die Dichte des Quecksilberdampfs, bezüglich der Luft (δ=6,97) und V= 928 ccm. das Volum des Ballons.

Es wurde gefunden

t	t'	m	p-y
13,3	13,9	3,3	0,00106
14,9	16,3	3,5	0,00113
15,0	17,3	3,3	0,00107
0,0	16,1	1	0,00032
0,0	14,0	1,1	0,00035
0,0	16,3	1,0	0,00032

Hierunter verzeichne ich die Mittelwerthe von p-y zugleich mit den nach der Formel von Hertz berechneten Sättigungsdrucken p:

t	p-y	p nach Hertz
0	0,00033	0,00019
13,3	0,00106	0,00069
15,0	0,00110	0,00800

Die Differenz zwischen zwei Werthen p-y, die zwei verschiedenen Temperaturen t entsprechen, stellt — soweit die Versuche genau sind — den genauen Werth der Differenz zwischen den wahren Sättigungsdrucken dar, welche jenen Temperaturen entsprechen. Es ist von mir beobachtet: $p_{15} - p_0 = 0{,}00077$, Hertz findet $p_{15} - p_0 = 0{,}00061$, nach Hagen ist diese Differenz $> 0{,}00300$.

Die Zahlen von Hertz scheinen mithin etwas zu klein zu sein, aber den wahren Werthen viel näher, als die von Hagen zu liegen.

Dass die von mir benutzte Methode brauchbare Resultate liefern kann, dürfte aus den mitgetheilten Vorversuchen hervorgehen. Durch Anwendung eines grösseren — etwa 20 Liter haltenden Ballons wird es wahrscheinlich gelingen, genaue Werthe der fraglichen Grösse festzustellen.

Die untenstehende Untersuchung wurde in dem physikalischen Institut der Universität Freiburg i. B. ausgeführt.

Es ist mir ein Bedürfniss, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Warburg, durch dessen freundliches Entgegenkommen der Erfolg meiner Arbeit bedingt wurde, für die vielseitige Anregung und liebenswürdige Unterstützung, welche er mir zutheil werden liess, an dieser Stelle von Herzen zu danken.

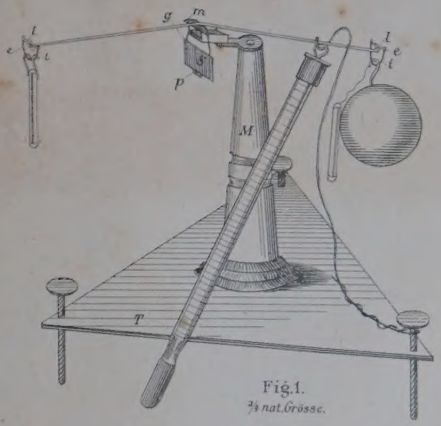
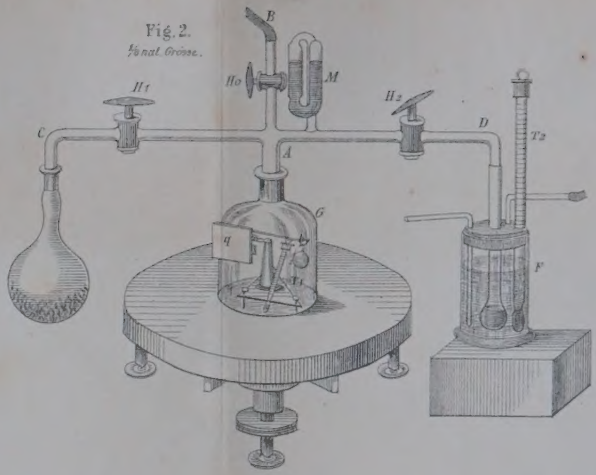


Fig. 1.
⅓ nat. Grösse.

Fig. 2.
⅓ nat. Grösse.



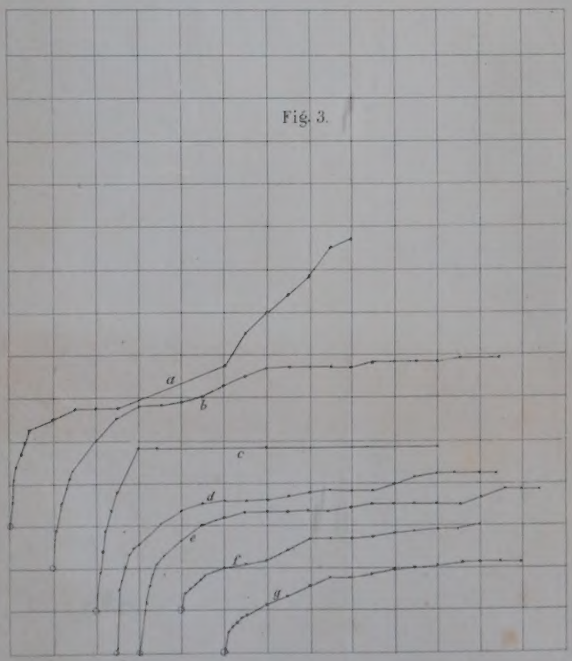


Fig. 3.

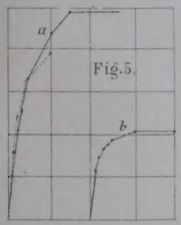


Fig. 5.

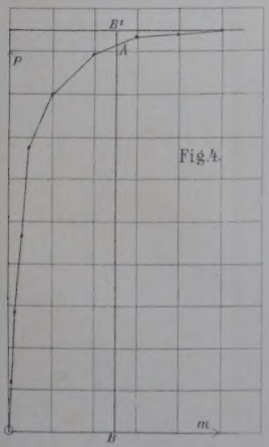


Fig. 4.